

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10017626 A**

(43) Date of publication of application: **20.01.98**

(51) Int. Cl

C08F265/06

C08F 6/22

C08L 27/06

//(C08L 27/06 , C08L 51:00)

(21) Application number: **09027304**

(22) Date of filing: **28.01.97**

(30) Priority: **30.04.96 JP 08130585**

(71) Applicant: **KUREHA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **HAGIWARA HIROSHI
TAKAHASHI YOSUKE
SUZUKI YASUHIRO**

(54) **ACRYLIC COPOLYMER, ITS PRODUCTION,
AND VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION
CONTAINING ACRYLIC COPOLYMER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic copolymer which is porous, excellent in flowability, and useful for improving the processibility of a vinyl chloride resin by polymerizing a specific monomer mixture in the presence of a copolymer obtd. from methyl methacrylate and an alkyl (meth)acrylate.

SOLUTION: 10-30 pts.wt. monomer mixture which comprises W_1 wt.% methyl methacrylate W_2 wt.% (2-8C)-alkyl methacrylate, W_3 wt.% (1-8C)-alkyl acrylate, and W_4 wt.% other copolymerizable vinyl monomer and gives, when polymerized alone, a polymer having a glass transition temperature of 50°C or lower is polymerized in the presence of 70-90 pts.wt. copolymer obtd. by polymerizing a monomer mixture comprising 60-95wt.% methyl methacrylate, 5-40wt.% at least one monomer selected from among (2-8C)-alkyl methacrylates and

(1-8C)- alkyl acrylates, and 0-10wt.% other copolymerizable vinyl monomer. In the former monomer mixture, the following relations are satisfied: $202W_1270$, 0
 $2W_2260$, $02W_3270$, $902W_1+W_2+W_32100$, and $W_4=100-W_1-W_2-W_3$.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17626

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 265/06
6/22
C 0 8 L 27/06
// (C 0 8 L 27/06
51:00)

識別記号 MQM
MFU
LEZ

F I
C 0 8 F 265/06
6/22
C 0 8 L 27/06

技術表示箇所
MQM
MFU
LEZ

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全15頁)

(21)出願番号 特願平9-27304
(22)出願日 平成9年(1997)1月28日
(31)優先権主張番号 特願平8-130585
(32)優先日 平8(1996)4月30日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001100
呉羽化学工業株式会社
東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(72)発明者 萩原 博
福島県いわき市東田町1丁目3番2号
(72)発明者 高橋 陽介
福島県いわき市鹿島町下蔵持字沢目11-1
(72)発明者 鈴木 康弘
福島県いわき市泉町滝尻字泉町141
(74)代理人 弁理士 猿渡 章雄 (外1名)

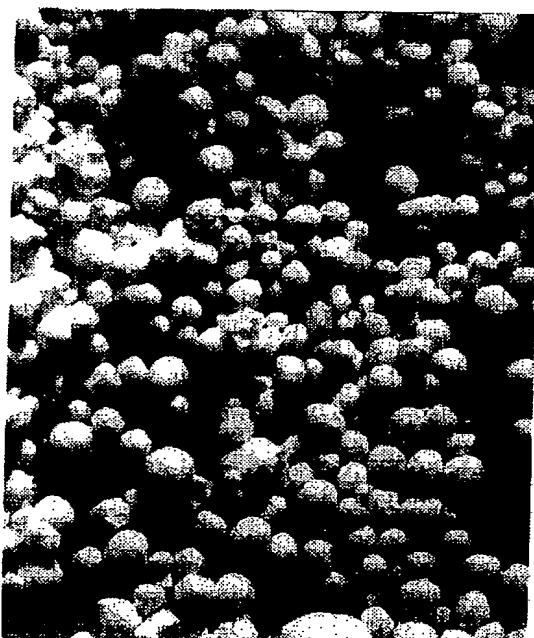
(54)【発明の名称】 アクリル系共重合体およびその製造方法ならびにアクリル系共重合体を含有する塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 塩化ビニル系樹脂に添加することにより、加工成形性を改善する特性が優れるとともに、良好な流動特性の粉体として得られるアクリル系共重合体を提供する。

【解決手段】 メタクリル酸メチル60~95重量%と、炭素数2~8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及び炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルから選択される少なくとも1種の単量体5~40重量%と、これら単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体0~10重量%とからなる単量体混合物を重合してなる共重合体70~90重量部の存在下に、メタクリル酸メチル、炭素数2~8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキル、およびこれら単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体10~30重量部を添加し、重合してアクリル系共重合体を得る。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル60～95重量%と、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及び炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルから選択される少なくとも1種の単量体5～40重量%と、これら単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体0～10重量%とからなる単量体混合物を重合してなる共重合体70～90重量部の存在下に、メタクリル酸メチルをW₁重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルをW₂重量%、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルをW₃重量%、およびこれら単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体をW₄重量%とするとき、

$$20 \leq W_1 \leq 70$$

$$0 \leq W_2 \leq 60$$

$$0 \leq W_3 \leq 70$$

$$90 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 100$$

$$W_4 = 100 - W_1 - W_2 - W_3$$

の関係を満たし、単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度が50℃以下である単量体混合物10～30重量部を添加し、重合して得られるアクリル系共重合体。

【請求項2】 メタクリル酸メチル60～95重量%と、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及び炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルから選択される少なくとも1種の単量体5～40重量%と、これら単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体0～10重量%とからなる単量体混合物を重合してなる共重合体70～90重量部の存在下に、メタクリル酸メチルをW₁重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルをW₂重量%、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルをW₃重量%、およびこれら単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体をW₄重量%とするとき、

$$20 \leq W_1 \leq 70$$

$$0 \leq W_2 \leq 60$$

$$0 \leq W_3 \leq 70$$

$$90 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 100$$

$$W_4 = 100 - W_1 - W_2 - W_3$$

の関係を満たし、単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度が50℃以下である単量体混合物10～30重量部を添加し、重合して得られるアクリル系共重合体ラテックスを、初めに、濃度の希薄な凝固剤水溶液

(1)と攪拌混合して緩凝析し、次いで、該緩凝析より強い凝析条件にて凝析を完結することを特徴とするアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項3】 緩凝析のための凝固剤水溶液(1)が有機酸または無機酸の水溶液であり、該凝固剤水溶液を添加後の凝析中のラテックスのpHを2.0～4.5とする請求項2に記載のアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項4】 凝固剤水溶液(1)が無機酸または有機酸と有機塩又は無機塩との混合水溶液であり、該凝固剤水溶液(1)を添加後の凝析中のラテックスのpHを3.0～6.0とする請求項2に記載のアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項5】 凝固剤水溶液(1)が、1～3価のカチオンを有する無機塩または有機塩の水溶液であり、該凝固剤水溶液を添加後の凝析中のラテックス中の該塩の濃度が、1価のカチオンの場合は0.08～0.5モル/1、2価のカチオンの場合は0.005～0.05モル/1、3価のカチオンの場合は0.0008～0.005モル/1である請求項2に記載のアクリル系共重合体の製造方法。

【請求項6】 塩化ビニル系樹脂100重量部と請求項1に記載のアクリル系共重合体0.1～25重量部とかなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル系共重合体ならびにその製造方法と該アクリル系共重合体を含有する塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】 更に詳しくは、多孔質でかつ粉体性状の良好なアクリル系共重合体およびその製造方法と該アクリル系共重合体を含有する加工性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】 塩化ビニル系樹脂は、各種物理的性質および化学的性質が優れているために、プラスチック製品の製造に広く使用されているが、加工成形温度が塩化ビニル系樹脂の熱分解点に近く、しかも溶融に要する時間が長いために加工しにくいという欠点を有している。このような欠点を解決するために、安定剤や可塑剤に、さらに、メタクリル酸メチルを主要成分とするアクリル系高分子加工助剤を加えて変性して、ゲル化の促進を図り、また溶融体に粘弾性を付与して加工成形領域を広くする技術が従来から検討されてきた。

【0004】 この塩化ビニル系樹脂の加工成形性を良くするために添加されるアクリル系加工助剤は、フリーラジカルによる塊状重合や懸濁重合では製造することが困難な高重合度高分子であり、高重合度が容易に得られる乳化重合法によって高分子ラテックスとして合成された後、粉粒状物として分離されて製造されている。通常、高分子ラテックスから粉粒状物を得るに際して、高分子ラテックスを電解質水溶液と攪拌下に混合して樹脂分を凝析させる方法、高分子ラテックスを熱気流中に噴霧して乾燥する方法等が用いられるが、このようなアクリル系高分子は比較的高いガラス転移温度を有するものが一般的であり、ガラス転移温度が高いアクリル系高分子ラテックスと電解質水溶液を混合する方法によって得られる粉粒状物は、ラテックス粒子の融着が進みにくいため

に微粒子を多く含み、その後のろ過、脱水、乾燥工程における取り扱い性に劣り、粉立ちし易い（すなわち粉体の移送、計量、投入等の操作時に粉塵が舞う程度に微粉化する）という欠点を有しているし、噴霧乾燥法によつて得られる粉粒状物は、高分子ラテックスを微粒子状に噴霧させないと乾燥しにくいという乾燥方法の特性のために、粉立ちし易いという欠点を同様に有している。

【0005】さらに、メタクリル酸メチルを主要成分とするアクリル系高分子加工助剤は、ゲル化の促進、パリソソのドローダウンの抑制、高温引張伸度の増大等に優れた効果を有しているが、その反面、塩化ビニル系樹脂への分散性が不足するために未溶融物が発生し易く、ファイッシュアイと呼ばれる未ゲル化物となって成形体の外観を損ねたり、光線の散乱源になって透明性を低下させる等の欠点を有している。しかも、軟質の塩化ビニル系樹脂組成物に該アクリル系高分子加工助剤を配合した場合には、多量の可塑剤とともに使用されるために、アクリル系高分子加工助剤を分散させる力が硬質塩化ビニル系樹脂組成物に比べて不足し、未分散体となって点在し、透明性や外観を著しく低下せざることがある。

【0006】該アクリル系高分子加工助剤の分散性を向上させて、これらの欠点を克服するために種々の方法が提案されている。

【0007】例えば、特公昭53-2898号公報には、(1) メタクリル酸メチルの優位量からなるアクリル系共重合体ラテックスの存在下に、メタクリル酸メチルの劣位量とアクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステルの優位量からなる単量体混合物を添加重合させて得られる二段重合物、または、(2) メタクリル酸メチルの優位量からなるアクリル系共重合体ラテックスと、メタクリル酸メチルの劣位量とアクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステルの優位量からなる共重合体ラテックスを、ラテックス状態で混合した後、凝析させて得られた重合体混合物が、塩化ビニル系樹脂に添加した際のゲル化促進効果に優れ、未ゲル化物を生じない樹脂添加剤として記載されている。

【0008】上記公報の実施例には、硬質塩化ビニル系樹脂組成物への配合例およびその効果は示されているが、軟質塩化ビニル系樹脂組成物における配合例の記載はなく、また、未ゲル化物を減少させ、分散性の良好なアクリル系高分子共重合体の粒状物を得るためのラテックスの凝析法に関する記載もない。

【0009】次に、特公昭52-1745号公報には、(1) 90~55%のメタクリル酸メチル、10~45%のアクリル酸エステルおよび0~20%の共重合可能な他の単量体からなる高重合体成分(A) 99~51%と、ポリメタクリル酸メチル(B) 1~49%からなり、(A)の単量体成分を重合後、その重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)の単量体成分を重合後、その重合系に(A)の単量体成分

を添加して得られる二段重合物、または、(2) 90~55%のメタクリル酸メチル、10~45%のアクリル酸エステルおよび0~20%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分(A) 99~51%と、ポリメタクリル酸メチル(B) 1~49%からなり、(A)と(B)をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドした後、凝固して得られる重合体混合物が、硬質塩化ビニル系樹脂のみならず、軟質塩化ビニル系樹脂に対しても優れた分散性を示す加工助剤であるとの記載がある。

【0010】同様に、特公昭52-1746号公報には、(1) 90~55%のメタクリル酸メチル、10~45%のアクリル酸エステルおよび0~20%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分(A) 99~51%と、90%以上のメタクリル酸メチルと、10%以下の共重合可能な他の単量体からなる共重合体(B) 1~49%からなり、(A)成分の重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)成分の重合系に(A)の単量体成分を添加して重合して得られる二段重合物、または、(2) 90~55%のメタクリル酸メチル、10~45%のアクリル酸エステルおよび0~20%の共重合可能な他の単量体からなる共重合体成分(A) 99~51%と、90%以上のメタクリル酸メチルと、10%以下の共重合可能な他の単量体からなる共重合体(B) 1~49%からなり、(A)と(B)をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして得られる重合体混合物が、軟質塩化ビニル系樹脂に対しても優れた分散性を示す加工助剤であるとの記載がある。

【0011】しかし、これらの特許公報に記載されているアクリル系高分子共重合体は、粒子形状が不定形であり、しかも微粉を有しており、取り扱い性に劣るものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明者達は、取り扱い性、粉体性状並びに加工性改良効果に優れたアクリル系共重合体からなる塩化ビニル系樹脂の加工性改良を主たる目的とする高分子加工助剤の開発について、組成、重合法や重合条件、凝析方法などの製造上の諸条件について鋭意検討を重ねたところ、粉体性状に寄与するモノマー組成と塩化ビニル系樹脂の加工性や溶融粘弹性、透明性の性能の改良に寄与するモノマー組成とが必ずしも一致しないこと、さらに、塩化ビニル系樹脂の諸性能の改良に寄与する成分を先に重合し、次いでその重合体粒子上に、凝析性に寄与する成分を重合生成させることによって、凝析性や粉体性状と加工性改良性能とを両立させることができることを見出した。

【0013】また、本発明者らがゴム弾性体を含有するグラフト共重合体の凝析法として先に出願した特開昭65-217224号公報に開示されている緩凝析法、即

ち、重合体ラテックスを初めに希薄な凝固剤水溶液を用いて緩凝析し、実質的に球状粒子として析出させ、次いでより高い濃度の凝固剤水溶液を添加して凝析を完結させる方法が、本発明に用いるラテックス粒子内部と最外層とで組成性質の異なるアクリル系共重合体ラテックスから粉体性状の良好な粉体粒子を取り出す凝析法としても有効であることを見出した。

【0014】しかも、このようにして得られる粉体粒子は非常に多孔質で、多くのミクロポアを粒子内部に有し、塩化ビニル系樹脂組成物に配合して用いたとき、該組成物の成形加工時の溶融分散性が極めて優れ、未溶融物として成形物中に残ることが殆ど見られないことが判明した。本発明はこれらの知見に基づいて達成することができた。

【0015】即ち、本発明の目的は、微細粒子が無く、粉立ちや粉塵爆発等の危険性も少なく取り扱い性に優れ、かつ塩化ビニル系樹脂の成形加工性を改良することに優れたアクリル系共重合体およびその製造方法と、該アクリル系共重合体と塩化ビニル系樹脂とからなる樹脂組成物を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明のアクリル系共重合体は、メタクリル酸メチル60～95重量%と、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及び炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルから選択される少なくとも1種の単量体5～40重量%と、これら単量体と共重合可能な他のビニル系単量体0～10重量%とからなる単量体混合物を重合してなる共重合体70～90重量部の存在下に、メタクリル酸メチルをW₁重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルをW₂重量%、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルをW₃重量%、およびこれら単量体と共重合可能な他のビニル系単量体をW₄重量%とするとき、

$$20 \leq W_1 \leq 70$$

$$0 \leq W_2 \leq 60$$

$$0 \leq W_3 \leq 70$$

$$90 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 100$$

$$W_4 = 100 - W_1 - W_2 - W_3$$

の関係を満たし、単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度が50℃以下である単量体混合物10～30重量物を添加し、重合して得られることを特徴とする。

【0017】また、本発明のアクリル系共重合体の製造方法は、メタクリル酸メチル60～95重量%と、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及び炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルから選択される少なくとも1種の単量体5～40重量%と、必要に応じて用いるこれら単量体と共重合可能なビニル系単量体0～10重量%とからなる単量体混合物を重合してなる共重合体(1)の存在下に、後記するアクリル単量体混合物(2)を添加、重合することにより得られる。

酸メチルをW₁重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルをW₂重量%、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルをW₃重量%、およびこれら単量体と共重合可能な他のビニル系単量体をW₄重量%とするとき、

$$20 \leq W_1 \leq 70$$

$$0 \leq W_2 \leq 60$$

$$0 \leq W_3 \leq 70$$

$$90 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 100$$

10 $W_4 = 100 - W_1 - W_2 - W_3$

の関係を満たし、単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度が50℃以下である単量体混合物10～30重量物を添加し、重合して得られるアクリル系共重合体ラテックスを、初めに、濃度の希薄な凝固剤水溶液と搅拌混合して緩凝析し、次いで、該緩凝析より強い凝析条件にて凝析を完結することを特徴とする。

【0018】アクリル系共重合体の製造において緩凝析のための凝固剤水溶液が、有機酸または無機酸の水溶液であり、該凝固剤水溶液を添加後の凝析中のラテックス

20 のpHが2.0～4.5であるのが好ましく、また、該凝固剤水溶液が、無機酸または有機酸と有機塩または無機塩との混合水溶液で、該凝固剤水溶液を添加後の凝析中のラテックスのpHが3.0～6.0であることも好ましい。

【0019】さらに、該緩凝析のための凝固剤水溶液が無機塩または有機塩の水溶液であるときは、1～3価のカチオンを有する無機塩または有機塩の水溶液であり、該凝固剤水溶液の添加後の凝析中のラテックス中の該塩の濃度が、1価のカチオンの場合は0.08～0.5モル／1、2価のカチオンの場合は0.005～0.05モル／1、3価のカチオンの場合は0.0008～0.005モル／1であるのが好ましい。

【0020】次に本発明のアクリル系共重合体を含有する塩化ビニル系樹脂組成物は、上記のアクリル系共重合体0.1～2.5重量部を塩化ビニル系樹脂100重量部に配合してなることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

40 【0022】[アクリル系共重合体] 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いるアクリル系共重合体は、メタクリル酸メチル60～95重量%と、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル及び炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルから選ばれる少なくとも1種の単量体5～40重量%と、必要に応じて用いるこれら単量体と共重合可能なビニル系単量体0～10重量%とからなる単量体混合物を重合してなる共重合体(1)の存在下に、後記するアクリル単量体混合物(2)を添加、重合することにより得られる。

50 【0023】共重合体(1)において、メタクリル酸メ

チルの使用量が60重量%未満になると、塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下し、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物からの成形物の透明性が低下する。また、該使用量が95重量%を越えて多くなると塩化ビニル系樹脂への分散性が不十分になりやすく、該組成物の成形物において未溶融物として残り、成形物の外観や透明性を損なうので好ましくなく、さらに、後述する造粒後のスラリーを熱処理する工程においてスラリー温度を100℃以上に加熱しないと造粒粒子が微細粒子に解碎されやすくなり扱い性に優れた粉体が得られない。

【0024】共重合体(1)のラテックスは、1段階の乳化重合によって製造することができるが、2段階以上の乳化重合によって製造することができる、反応容器への重合体の付着を少なくするので好ましく、さらに、最終的な組成が上記範囲内に入るようにして、各段の組成を変化させることができる。

【0025】特に共重合体(1)のラテックスが1段重合によって得られたものを、緩凝析法で凝析するには、凝析温度を高くしなければならず、しかも球形度の優れた粉体粒子を得ることが困難である。

【0026】この凝析性を改良するためには、共重合体(1)のラテックスの存在下に、以下に示す関係式を満たすメタクリル酸メチル、炭素数2~8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルからなるアクリル単量体混合物(2)を添加して、ガラス転移温度が50℃以下、好ましくは-20~50℃、より好ましくは-10~40℃の重合体を、乳化重合により形成することができる。

【0027】即ち、アクリル単量体混合物(2)は、メタクリル酸メチルをW₁重量%、炭素数2~8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルをW₂重量%、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルをW₃重量%、これらと共に重合可能な他のビニル系単量体をW₄重量%とするとき、

$$20 \leq W_1 \leq 70$$

$$0 \leq W_2 \leq 60$$

$$0 \leq W_3 \leq 70$$

$$90 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 100$$

$$W_4 = 100 - W_1 - W_2 - W_3$$

となる組成を有する。

【0028】共重合体(1)および単量体混合物(2)に用いられるアクリル系ビニル単量体と共に重合可能な他の単量体としては、炭素数が9~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルおよびアクリル酸アルキル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ステレン(但し、ステレンは単量体混合物(2)においてのみ使用)等を挙げることができる。

【0029】上記単量体混合物(2)を、単独で重合したときに得られる重合体のガラス転移温度が50℃以上

であると、共重合体(1)の存在下に単量体混合物

(2)を重合して得られるラテックスを緩凝析する時の温度を高くしなければならなくなり好ましくない。該ガラス転移温度が低くなれば、緩凝析温度が低くなり緩凝析性は向上するが、得られるアクリル系共重合体の塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下する傾向にあり、塩化ビニル系樹脂組成物の透明性等の性能に及ぼす影響と緩凝析性とのバランスから-10~40℃であるのが特に好ましい。

10 【0030】また該ガラス転移温度は、共重合体(1)のガラス転移温度より5℃以上、特に10℃以上、低いことが好ましい。

【0031】また、凝析法を改善するために、後添加して、乳化重合され、ラテックス粒子の最外殻層に存在する高分子(単量体混合物(2)の重合体)は、塩化ビニル系樹脂のゲル化性、溶融粘弹性等の加工性改善効果および透明性や外観を損なわないようにその組成が決められているが、過剰に使用した場合、共重合体(1)单独で使用される場合に比較して、加工性改善効果は十分ではない。

20 従って、共重合体(1)に対する単量体混合物(2)の使用割合は、全体の量を100重量部とするとき、共重合体(1)70~90重量部に対して、後添加して乳化重合する単量体混合物(2)10~30重量部の範囲に入ることが必要である。該単量体混合物(2)の割合が10重量部未満では凝析性の改良効果は不十分であり、30重量部を越えると、加工特性の改良効果に対して悪影響を与える。好ましくは、共重合体(1)75~88重量部に対して、該単量体混合物(2)12~25重量部である。

30 【0032】本発明による凝析性の良好なアクリル系共重合体の平均重合度或いは平均分子量に関しては特に制限はないが、好ましくはポリスチレン換算の重量平均分子量で1万~1000万である。該アクリル系共重合体の平均分子量は、目的に応じて設定されるものであり、例えば、塩化ビニル系樹脂の溶融体に、強い溶融弹性或いは二次成形性を付与する目的で製造されるアクリル系共重合体の場合は、比較的高分子量が望ましく、塩化ビニル系樹脂のゲル化性を改善し、成形体の表面性や透明性の向上に優れた効果を有するアクリル系共重合体としては比較的低分子量が望ましく、本発明の凝析法は何れにも適用することができる。

【0033】本発明の凝析性に優れるアクリル系共重合体は、水を分散媒とする通常の乳化重合法によって製造することができ、乳化剤としては、公知のアニオン系界面活性剤や非イオン系界面活性剤が好ましく用いることができる。また、重合開始剤としては、通常の水溶性または油溶性のものが、単独或いはレドックス触媒系とともに用いることができる。

【0034】該アクリル系共重合体のラテックス粒子径は、80~500nm、好ましくは100~250nm

の範囲にあることが望ましい。80 nm未満となると凝析性に好ましい効果を与える最外殻層の厚さが薄くなり、凝析性の改善効果が十分には得られず、また、重合安定性も不足する。一方、500 nmを越えて大きくなると乳化重合の場となる粒子数が不足し、反応容器への重合体の付着が増大し、熱伝達係数が低下して反応容器の冷却に支障をきたす。さらに、成形加工時に未ゲル化粒子が生じやすくなり、塩化ビニル系樹脂成形体の透明性が損なわれやすくなる。

【0035】アクリル系共重合体ラテックス中の固形分濃度は一般に20~60重量%程度である。

【0036】【アクリル系共重合体の凝析法】前述した方法によって製造される凝析性の改善されたアクリル系共重合体ラテックスと、濃度の希薄な凝固剤水溶液とを適当な攪拌下において混合すると、時間の経過とともに徐々に球状の粒子が生成はじめ、凝析系の粘度が上昇する。

【0037】この凝析系の粘度が上昇した状態はしばらくの間継続し、大部分の樹脂成分が球状の粒子に転化するとともに凝析系の粘度が低下し、いわゆる樹脂粒子状物のスラリーとなる。該共重合体ラテックスから、このような樹脂球状物を生成させるには、該共重合体ラテックスと凝固剤水溶液とを混合したときに、適当な緩凝析状態にして、緩やかな凝析速度が得られる条件下に調整することが不可欠であり、このため、混合する濃度の希薄な凝固剤水溶液は、以下に示す条件を満たすことが望ましい。

1) 凝固剤水溶液が、無機酸または有機酸の水溶液であるときは、凝析中のアクリル系共重合体ラテックスとの混合物中のpHが2.0~4.5、好ましくは2.5~4.0である。

2) 次に、凝固剤水溶液が無機酸または有機酸と無機塩または有機塩との混合水溶液であるときは、凝析中の該pHをより高くすることが必要であり、そのpHは3.0~6.0、好ましくは3.5~5.5である。

3) また、凝固剤水溶液が1~3価のカチオンを有する無機電解質または有機電解質の水溶液であるときは、凝析中の該ラテックスとの混合物中の電解質の濃度が1価のカチオンでは0.08~0.5モル/1、好ましくは0.1~0.4モル/1、2価のカチオンでは0.005~0.02モル/1、3価のカチオンでは0.0008~0.05モル/1、好ましくは0.001~0.003モル/1である。

【0038】凝固剤として無機酸または有機酸を用いるか、或いは無機塩または有機塩を用いるかは、主としてアクリル系共重合体ラテックスを製造するときに用いる乳化剤の種類によって選択される。即ち、カルボン酸系の乳化剤を用いてラテックスを製造したときは、凝固剤としての無機酸または有機酸を用いることが好ましく、

スルホン酸系や非イオン系の乳化剤を用いてラテックスを製造したときは、無機塩または有機塩を用いることが好ましい。

【0039】凝固剤として好ましく用いられる、無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が、また有機酸としては酢酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。

【0040】また、凝固剤として好ましく用いられる電解質としては、1価のカチオンを有するものとして、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナ

10 トリウム等の無機塩または、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム等の有機塩が、2価のカチオンを有するものとして、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等の無機塩または、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩が、さらに、3価のカチオンを有するものとして、硫酸アルミニウム等を挙げることができる。

【0041】アクリル系共重合体ラテックスと凝固剤水溶液との混合割合は、造粒が円滑に行なわれるよう、凝析後のスラリー濃度が5~20重量%であることが望ましい。

【0042】5重量%未満ではスラリー濃度が小さすぎるために、球状粒子の生成が不十分になり、粒度分布がブロードで、かつ粉立ちし易い粉体となる。一方、20重量%を越えると凝析系の粘度上昇が大きくなりすぎて均一な攪拌状態が得られにくくなり、やはり粒度分布がブロードになり、好ましくない。

【0043】凝析時の温度も、造粒が円滑に行われるためには、20~70℃であることが望ましい。20℃未満では、通常の工業用水での冷却では得られにくく、特別な冷却装置が必要となる。また、70℃を越える凝析温度では、凝析速度が大きくなりすぎて、球状粒子を得るために緩凝析条件が非常に狭くなり、本発明の目的に適したアクリル系共重合体を得ることが困難になる。

【0044】この凝析温度は、凝固剤の濃度や攪拌条件にも依存するが、最も大きな影響を及ぼす因子はアクリル系共重合体ラテックス粒子の性質である。該粒子の最外殻層を構成する共重合体のガラス転移温度が低く凝析されやすいものでは、凝析温度を低くすることが必要となり、逆に、該粒子の最外殻層を構成する共重合体のガラス転移温度が高いものでは、凝析温度を高くすることが必要となる。従って、本発明の緩凝析時の造粒が円滑に行なわれるには該粒子の最外殻層を構成する共重合体（上記単量体混合物（2）の重合体）のガラス転移温度が上記の通り適切な範囲にあることが重要になる。

【0045】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いるアクリル系共重合体は、上記の緩凝析のみでもほぼ球状の粒子として得られるが、緩凝析のみでは、未凝析ラテックスが少量残ることがあり、微粉の発生や環境衛生の面から好ましくないことがある。このようなときは、緩凝析後に、さらに、凝固剤を用いて第2段階の凝析を行

い、凝析を完結することが望ましい。第2段目の凝析は、少量残った希薄な未凝析ラテックスを完全に凝析させるため、より強い凝析条件で凝析を行なうことが望ましく、例えば緩凝析時より濃度の高い凝固剤水溶液を用いる。より詳しくは、酸単独又は酸と塩との混合液の場合は、それを添加した凝析系のpHを2.0未満に、1価のカチオンの場合は、凝析系の塩濃度を0.8モル/1以上、2価または3価のカチオンの場合は凝析系の塩濃度をそれぞれ0.08モル/1以上、または0.01モル/1以上とすることが好ましい。

【0046】ここで未凝析ラテックスを凝析するための第2段目の凝析では、凝固剤を緩凝析時の凝固剤と同じものを用いることは必ずしも必要ではない。造粒後に残留する微量イオンがアクリル系共重合体の性能に及ぼす影響や経済性等を考慮して選択することができる。

【0047】この緩凝析法によって多孔性に富む球状のアクリル系共重合体が得られる機構の詳細は明らかではないが、希薄な凝固剤水溶液によって、該共重合体ラテックス粒子の凝析が穏やかに進行することと関連していると思われる。アクリル系共重合体ラテックスが急速に凝固する条件下では、不定形のしかも粒度分布の広い粒状物となる。穏やかな凝析を可能としている共重合体の組成と粒子構造並びに凝析方法の組み合わせの結果として塩化ビニル系樹脂組成物に好適な多孔性に富んだ粒子が得られたものと考えられる。

【0048】造粒が完結し、未凝析ラテックスが消失した後に、スラリーがアルカリ性を示すときは、塩酸等で、スラリーが酸性を示すときは、水酸化ナトリウム等で中和し、50~100°Cで熱処理することが好ましい。熱処理温度は最終的に得られる粒状物の多孔性に関係し、単量体混合物(2)を単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度が低いときには比較的低い熱処理温度が、一方、該ガラス転移温度が高いときには高い熱処理温度が選択される。熱処理温度が低すぎると、粒状物が微細に解碎されやすく、熱処理温度が高すぎると、多孔性が不十分になり、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に好適な分散融解性に優れたアクリル系共重合体とはならない。

【0049】熱処理後のスラリーを通常の方法により、脱水、乾燥を行うことで得られるアクリル系共重合体の粉体粒子は、多孔性に富み、脱水時の水洗効率が高く、重合助剤の残存が少なく、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の熱安定性を低下させることもなく好ましい。

【0050】本発明のアクリル系共重合体の上述の緩凝析操作は、回分式、連続式のいずれによって行なうことも可能である。回分式では、単一の凝析槽で全ての操作を行ってもよく、また、凝析完結後のスラリーを別の攪拌槽に移してから中和或いは熱処理以降の操作を行ってよい。さらに、連続式で該操作を行うときは、複数の攪拌槽を直列に配列し、第一の攪拌槽で凝析を行い、第二

の攪拌槽で凝析を完結させてから、第三槽以降の攪拌槽で中和、熱処理等を行ってよい。

【0051】このようにして得られたアクリル系共重合体0.1~2.5重量部を塩化ビニル系樹脂1.00重量部に配合することで、本発明の目的を達成する塩化ビニル系樹脂組成物を得ることができる。この配合量が0.1重量部未満となると加工性の改善効果を十分には得られず、2.5重量部を越えると塩化ビニル系樹脂本来の性能が著しく損なわれることがある。

10 4) 本発明の塩化ビニル系樹脂としては、重合度400~3000、好ましくは700~1700の塩化ビニルホモポリマー、塩化ビニルモノマーと酢酸ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、エチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリル酸エステル、長鎖アルキルビニルエステルまたはエーテル、あるいはアクリロニトリル等とのコポリマー、塩素化塩化ビニル等が挙げられる。

【0052】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、塩化ビニル系樹脂に広く用いられているその他の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、可塑剤、耐衝撃強化剤、着色剤、充填材、発泡剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等を必要に応じて配合することができる。これら添加剤の配合は一般的な方法で行なうことができ、特に制限されるものではない。

【0053】

【実施例】以下、実施例ならびに比較例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例における各測定方法は以下の通りである。

【0054】(1) ラテックス粒子最外層のガラス転移温度(Tg)

30 粒子最外層を構成する共重合体のガラス転移温度Tg(本書において共通)は、次式(Foxの式、例えば「Plastics Polymer Science and Technology」、by M. D. Baijal, John Wiley & Sons; p. 205 (1982))によって求めた。

【0055】 $1/Tg = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots$

W₁: 单量体成分1の重量分率

40 W₂: 单量体成分2の重量分率

W₃: 单量体成分3の重量分率

·

·

$$W_1 + W_2 + W_3 + \dots = 1.0$$

T_{g1}: 单量体成分1の重合体のガラス転移温度[°K]

T_{g2}: 单量体成分2の重合体のガラス転移温度[°K]

T_{g3}: 单量体成分3の重合体のガラス転移温度[°K]

【0056】(2) ラテックス粒子の平均粒子径
サブミクロン粒子径分析装置「コールターカウンターN
4 SD」(コールターエレクトロニクス社製)を用いて
測定した。

【0057】(3) アクリル系共重合体粉体の平均粒子
径

静電防止のためのカーボンブラック0.2g含有する粉
体20gを、ASTM-EH11で規定するフルイ(2
0メッシュ(目開き850μm)、35メッシュ(50
0μm)、45メッシュ(355μm)、50メッシュ
(300μm)、60メッシュ(250μm)、70メ
ッシュ(212μm)、100メッシュ(150μ
m)、140メッシュ(106μm)及び325メッシ
ュ(45μm)を用い、電磁振動により外部振動を1
0分間加えて篩別し、各フルイ上の粉体量を測定する。

【0058】各フルイ上の粉体量からの粒度分布の累積
分布曲線(目開き-累積量)を作成し、該曲線から得ら
れる50重量%累積値の粒子径を平均粒子径とした。

*20 塩化ビニル樹脂(重合度K=57)
アクリル系共重合体
ジオクチル錫メルカプト系安定剤
ステアリン酸モノグリセライド
ステアリン酸

【0066】(6) 塩化ビニル系樹脂組成物の耐ドロー
ダウン性

上記(5)に示した塩化ビニル系樹脂組成物を用い、出
口直径10mmの下向き円形ダイ付きの径20mmのシ
ングルスクリュー押出機(ダイ温度185~190℃)
で棒状成形体を押し出し、該成形体が60cm押出される
のに要する時間を計測した。この時間の長いほど、耐ド
ロードダウン性に優れ、ブロー成形等の成形加工時、均一
な肉厚の成形物が得られやすい。

【0067】(7) 塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化性
上記(5)に示した塩化ビニル系樹脂組成物について、
プラベンダー社製のプラスチコーダーを用いて以下の条件
で混練開始から最大トルクに達する迄の時間を測定して
ゲル化時間とした。

【0068】

ニーダータイプ	: 50型
ジャケット温度	: 135℃
ローター回転数	: 35 rpm
試料量	: 52g

【0069】(8) 塩化ビニル系樹脂組成物のフィッショ
ニアイ

(イ) 硬質配合処方

上記(5)の配合処方の塩化ビニル系樹脂組成物を用
い、Tダイ付きの径30mmのシングルスクリュー押出

※ ピロリン酸四ナトリウム塩 50 : 0.1 重量部

* 【0059】(4) アクリル系共重合体粉体の流動性及
び粉立ち性

JIS-K-6721に記載のかさ比重測定器を用い一定量(120ml)の粉体が自重により自然流下する時
間を測定し、粉体の流動性とした。

【0060】同時に、流下する際に周囲に飛散する粉体
の状態を目視観察し、次のランクに分類した。

【0061】A: 粉立ちしない。

【0062】B: やや粉立ちする。

10 【0063】C: 粉立ちが著しい。

【0064】(5) 塩化ビニル系樹脂組成物の透明性
アクリル系共重合体を配合した以下の配合処方の塩化ビ
ニル系樹脂組成物を、表面温度が180℃の混練ロール
で3分間混練し、得られたシート状混練物をプレス板表
面温度が200℃のプレス機で2分間予熱し、次いで1
50kg/cm²の荷重を1分間加えて3mm厚の板状
成形物を作成し、該成形物から試験片を切り出しJIS
-K-7105に準拠して平行光線透過率(Tp)および疊
価(H)を測定した。

【0065】

: 100	重量部
: 2.0	重量部
: 2.5	重量部
: 1.0	重量部
: 0.3	重量部

※機(ダイ温度: 185~190℃)で0.1mm厚のシ
ートを作成し、該シートから23mm×1000mmの
短冊状試験片内に存在する径0.1mm以上の未ゲル化
物の個数を計測した。

30 【0070】(ロ) 軟質配合処方

以下に示す配合処方の塩化ビニル系樹脂組成物をプラベ
ンダー社製のプラスチコーダー(ニーダー: タイプ5
0)を用い、試料量51gを充填し、ニーダー温度17
5℃、ローター回転数50rpmで10分間混練し、次
いでプレス温度180℃でプレスして厚さ0.1mmの
100mm×100mmのシートを作成し、該シート中の
透明粒子数を計測した。

【0071】

塩化ビニル樹脂(K=71)	: 100	重量部
---------------	-------	-----

40 アクリル系共重合体	: 5.0	重量部
ジオクチル錫メルカプト系安定剤	: 3.0	重量部
可塑剤(DOP)	: 60	重量部
カーボンブラック	: 0.5	重量部

【0072】[実施例1]

「アクリル系共重合体ラテックスの製造」攪拌機付き反
応容器に以下に示す重合助剤並びにイオン交換水を仕込
み、窒素置換した後に、50℃に昇温した。

【0073】

15

硫酸第一鉄	:	0.002 重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	:	0.003 重量部
オレイン酸カリウム水溶液 (15.5%)	:	12.9 重量部
イオン交換水	:	200 重量部

次いで、この反応容器に、攪拌しながら以下の単量体混合物(1)を添加した。

【0074】 単量体混合物(1)

メタクリル酸メチル	:	32.0 重量部
メタクリル酸ブチル	:	4.0 重量部
アクリル酸ブチル	:	4.0 重量部

その後、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.004重量部とナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.008重量部とを反応容器に添加し、50℃で3時間の乳化重合を行いアクリル系共重合体ラテックス(A)を得た。

【0075】 このラテックス(A)に上記単量体混合物*

単量体混合物(2)

メタクリル酸メチル	:	10.0 重量部
メタクリル酸ブチル	:	4.0 重量部
アクリル酸ブチル	:	6.0 重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	:	0.02 重量部
ナトリウムホルムアルデヒド		
スルホキシレート	:	0.04 重量部

各段の単量体仕込み組成を表1に示した。

【0078】「アクリル系共重合体ラテックス(C)の凝析」攪拌機付き凝析槽に0.01モル/1の塩酸水溶液600重量部を仕込み、55℃に昇温し、上記のアクリル系共重合体ラテックス(C)301.4重量部(固形分:100重量部)を投入した。この時の凝析槽内のpHは3.5であった。十数秒後に凝析槽内の粘度が上昇して球形粒子が生成し始め、大部分のラテックスが球形粒子に転化すると同時に系の粘度が低下して緩凝析が終了した。

【0079】この凝析槽内には未凝析のラテックスが少量残存していた。そこで、0.40モル/1の塩酸水溶液100重量部を添加して、凝析を完結させた。

【0080】凝析完了後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、次いでスラリー温度を90℃に昇温して熱処理した。このようにして得られたスラリーをろ過、水洗、脱水、乾燥することによりアクリル系共重合体の粉体試料(a)を得た。

【0081】得られた粉体は粒度分布がシャープで、微粉が極めて少なく、流動性の優れた球状粒子の粉体であった。粉体の光学顕微鏡写真(×35倍)を図1に示す。また、粉体試料(a)の性状並びに塩化ビニル系樹脂組成物としたときの性能評価結果を表2に示した。

【0082】[実施例2、比較例1~3]実施例1における各段の単量体組成を、表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にして、乳化重合を行った。

【0083】次いで、緩凝析時の温度を、表2に示した

イオン交換水	:	200 重量部
* (1) と、上記と同量のt-ブチルハイドロパーオキサイドと、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとを再度添加して、さらに50℃で3時間の第二段目の乳化重合を行い、アクリル系共重合体ラテックス(B)を得た。	:	
10 【0076】この共重合体ラテックス(B)に以下の単量体混合物(2)及び助剤を添加し、第三段目の乳化重合を50℃で4時間行い、アクリル系共重合体ラテックス(C)を得た。該ラテックス中に残存している単量体の分析値から求めた重合率は99.8%であり、ラテックス粒子径は118nmであった。	:	

【0077】

メタクリル酸メチル	:	10.0 重量部
メタクリル酸ブチル	:	4.0 重量部
アクリル酸ブチル	:	6.0 重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	:	0.02 重量部
ナトリウムホルムアルデヒド		
スルホキシレート	:	0.04 重量部

※ように変更した以外は、実施例1と同様にして、凝析を行い、得られたアクリル系共重合体の粉体試料(b)~(e)の性状、性能の評価結果を表2に示した。また、粉体試料(c)および(d)の光学顕微鏡写真(×35倍)を図2および図3に示した。

30 【0084】比較例1は、第一段目および第二段目の乳化重合において、メタクリル酸メチルのみを単量体成分として用い、第三段目の乳化重合に用いた単量体混合物の組成を実施例1と同じにしたものである。この比較例1の粉体試料(b)は実施例1の粉体試料(a)と同様に微粉が少なく、流動性に優れている。この結果からも本発明の、最外殻層に低いガラス転移温度の共重合体を有するラテックス粒子構造が、良好な緩凝析性をもたらすに有効であることが確認できる。ただし、第一段目と第二段目とがメタクリル酸メチルの単独重合体であるため、塩化ビニル系樹脂組成物での分散性が十分ではなく、フィッシュアイが非常に多く、塩化ビニル系樹脂の加工性を改善する効果は有していない。

【0085】比較例2は、凝析性を改善するに必要な組成の最外殻層を持たないため、その粉体試料(c)は、粉体の平均粒子径が小さく、粉立ちの要因となる微粉が多く含んでいる(図2参照)。粉体の流動性も劣っていることが明らかである。

【0086】比較例3は、実施例1のアクリル系共重合体ラテックス(B)に実施例1の単量体混合物(2)と同じ組成の単量体混合物80重量部を添加して乳化重合したものであり、ラテックス中の固形分量を100重量

※50

部としたとき、内層の重合体量と最外殻層の重合体量との割合が50重量部対50重量部の等量となっている。表2に示されているように、比較例3の凝析温度は実施例1に比べて非常に低く、緩凝析性が最外殻層の重合体量に関連していることが示されている。しかも、比較例3の粉体試料(d)は塩化ビニル系樹脂組成物としたときの透明性が劣っており、粉体性状とのバランスが良くない。(なお、凝析温度は、実験上容易な操作温度範囲(室温～約75℃)内で、粉体粒子径が100～200μmとなる温度として定めた。)実施例2は、実施例1の第三段目の乳化重合の単量体混合物の組成を、単独で重合したときに得られる重合体のガラス転移温度が0℃以下になるように変更して、ラテ*

単量体混合物(3)

メタクリル酸メチル	: 25.5	重量部
アクリル酸ブチル	: 4.5	重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.004	重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	: 0.008	重量部

この共重合体ラテックス(D)に、以下に示す単量体混合物(4)および助剤を添加し、第三段目の乳化重合を50℃で4時間行いアクリル系共重合体ラテックス※

単量体混合物(4)

メタクリル酸メチル	: 12.0	重量部
メタクリル酸ブチル	: 6.0	重量部
アクリル酸エチル	: 12.0	重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.02	重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	: 0.04	重量部

「アクリル系共重合体ラテックス(E)の凝析」実施例1と同様にしてアクリル系共重合体ラテックス(E)の凝析を行い、得られたスラリーをろ過、水洗、脱水、乾燥することによりアクリル系共重合体の粉体試料(f)を得た。

【0090】評価結果を表3に示してあるが、この粉体は実施例1の粉体(a)と同様に良好な粉体性状を有し、塩化ビニル系樹脂組成物としての性能も同様に優れていた。

【0091】【実施例4～6】実施例3で製造したアクリル系共重合体ラテックス(E)の一部を用いて、凝析に用いる凝固剤水溶液の種類と濃度を表3に示すように変更し、凝析完了後の中和を行わなかったこと以外は実施例3と同様に凝析を行い、アクリル系共重合体の粉体試料(g)～(i)を得た。評価結果を表3に示した。

【0092】【比較例4】凝固剤水溶液として0.006モル/1の塩化カルシウム水溶液600重量部を、攪拌機付きの凝析槽に仕込み、56℃に昇温し、次いで実施例3で得られたアクリル系共重合体ラテックス(E)の一部、301.4重量部(固形分:100重量部)を添加した。この段階で、凝析槽内のラテックスは90%★50

* ックス粒子の最外殻層をより軟らかくしたものである。適度な粒度分布を持つ粉体を得るための緩凝析温度が45℃で、最外殻層のガラス転移温度と共に緩凝析温度が変化することが顕著に示されている。

【0087】【実施例3】

「アクリル系共重合体ラテックスの製造」実施例1と同様にしてアクリル系共重合体ラテックス(A)を得た後、以下に示す単量体混合物(3)および助剤を該ラテックス(A)が存在する反応容器に添加し、第二段目の10乳化重合を50℃で3時間行いアクリル系共重合体ラテックス(D)を得た。

【0088】

メタクリル酸メチル	: 25.5	重量部
アクリル酸ブチル	: 4.5	重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.004	重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	: 0.008	重量部

※(E)を得た。

【0089】

メタクリル酸メチル	: 12.0	重量部
メタクリル酸ブチル	: 6.0	重量部
アクリル酸エチル	: 12.0	重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.02	重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	: 0.04	重量部

★以上が未凝析の状態であった。

【0093】次いで、0.5モル/1の塩化カルシウム水溶液100重量部を添加して凝析を完結させ、ろ過、水洗、脱水、乾燥してアクリル系共重合体の粉体試料(j)を得た。

【0094】図4に光学顕微鏡写真(×35倍)が示してあるように極めて微粉が多く、粉立ちしやすく、不定形な粒子形態を有しており、流動性に劣るものであった。

【0095】【比較例5】凝析槽に仕込む塩化カルシウム水溶液の濃度を0.1モル/1とした以外は、実施例4と同様にして緩凝析を行ったが、ラテックス中の固形分が凝析槽の攪拌機のまわりに付着し、粉体として得ることができなかつた。

【0096】【実施例7】

「アクリル系共重合体ラテックス(F)の製造」実施例1における単量体混合物(1)および助剤量を以下に示す単量体混合物(5)および助剤量に変更した以外は実施例1と同様にして第一段目の乳化重合を行い、アクリル系共重合体ラテックス(F)を得た。

【0097】

単量体混合物(5)

メタクリル酸メチル	: 18.0 重量部
アクリル酸ブチル	: 2.0 重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.02 重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	
スルホキシレート	: 0.04 重量部

この共重合体ラテックス(F)に以下の単量体混合物

(6)および助剤を添加し、第二段目の乳化重合を3時

間行つた。引き続いて、同様に単量体混合物(6)およ*

*び助剤を追加して、第三段目の乳化重合を3時間行い、
アクリル系共重合体ラテックス(G)を得た。

【0098】

単量体混合物(6)

メタクリル酸メチル	: 24.0 重量部
アクリル酸ブチル	: 6.0 重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.03 重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	
スルホキシレート	: 0.04 重量部

さらに、該ラテックス(G)に、以下の単量体混合物

(7)および助剤を添加して第四段目の乳化重合を4時※

※間行い、アクリル系共重合体ラテックス(H)を得た。

【0099】

単量体混合物(7)

メタクリル酸メチル	: 9.0 重量部
メタクリル酸ブチル	: 5.0 重量部
アクリル酸ブチル	: 5.0 重量部
アクリロニトリル	: 1.0 重量部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	: 0.03 重量部
ナトリウムホルムアルデヒド	
スルホキシレート	: 0.04 重量部

「アクリル系共重合体ラテックス(H)の凝析」塩酸水溶液の温度を60℃に変更した以外は、実施例1と同様にして該ラテックス(H)の凝析を行い、得られたスラリーをろ過、脱水、水洗、乾燥することによって粉体試料(1)を得た。粉体性状ならびに性能の評価結果を表4に示した。

【0100】[比較例6]実施例7で示した最外殻層の単量体混合物(7)を第一段目に乳化重合し、その後、単量体混合物(5)を第二段目に乳化重合し、続いて単量体混合物(6)を第三段目および第四段目として乳化重合してアクリル系共重合体ラテックス(I)を得た。即ち、実施例7の最外殻層を構成する重合体が最内殻層を構成し、中間層を構成する重合体が最外殻層になるように重合してなるアクリル系共重合体ラテックスである。

【0101】該ラテックス(I)を、緩凝析温度以外の条件を実施例1と同様にして処理して、粉体試料(m)★

★を得た。性状ならびに性能を表4に示したように微粉が多く、粉立ちしやすく、流動性が劣り、さらに塩化ビニル系樹脂組成物におけるゲル化が遅く、特に硬質配合におけるフィッシュアイが顕著に増加している。

30 【0102】[比較例7]実施例7の各段の単量体を全量混合し、これを20、30、30および20重量部に四分割し、その他の条件は実施例7と同様にして乳化重合を行いアクリル系共重合体ラテックス(J)を得た。

【0103】該ラテックス(J)を緩凝析温度を65℃とした以外は実施例1と同様に処理して粉体試料(n)を得た。性状ならびに性能を表4に示したが、粉体試料(m)と同様に、粉立ちしやすい粉体で、塩化ビニル系樹脂組成物のゲル化促進効果に劣り、硬質配合におけるフィッシュアイの増加が見られた。

40 【0104】

【表1】

21

22

表1 アクリル系共重合体の仕込み組成

(単位:重量部)

	一段目 MMA/BMA/BA/AN	二段目 MMA/BMA/BA	三段目 MMA/BMA/BA/EA	四段目 MMA/BMA/BA/AN
実施例1	32 4 4 -	32 4 4	10 4 6 -	- - - -
比較例1	40 - - -	40 - -	10 4 6 -	- - - -
比較例2	32 4 4 -	32 4 4	- - - -	- - - -
比較例3	32 4 4 -	32 4 4	40 16 24 -	- - - -
実施例2	32 4 4 -	32 4 4	6 4 10 -	- - - -
実施例3	32 4 4 -	25.5 - 4.5	12 6 - 12	- - - -
実施例4	32 4 4 -	25.5 - 4.5	12 6 - 12	- - - -
実施例5	32 4 4 -	25.5 - 4.5	12 6 - 12	- - - -
実施例6	32 4 4 -	25.5 - 4.5	12 6 - 12	- - - -
比較例4	32 4 4 -	25.5 - 4.5	12 6 - 12	- - - -
比較例5	32 4 4 -	25.5 - 4.5	12 6 - 12	- - - -
実施例7	18 - 2 -	24 - 6	24 - 6 -	8 6 5 1
比較例6	9 5 5 1	18 - 2	24 - 6 -	24 - 6 -
比較例7	[M7] × 0.2	[M7] × 0.3	[M7] × 0.3	[M7] × 0.2

注) [M7] : MMA/BMA/BA/AN - 75/5/19/1 (実施例7の全単體組成と同じ)

MMA : メタクリル酸メチル、BMA : メタクリル酸ブチル、BA : アクリル酸ブチル、

EA : アクリル酸エチル、AN : アクリロニトリル

【0105】

【表2】

表2 アクリル系共重合体の粉体性状と性能

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2
ラテックス粒子径 (nm)	118	120	119	139	119
凝析温度 (°C)	55	57	79	29	45

粉体試料	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
最外層 Tg (°C)	23	23	70	23	-7
平均粒径 (μ)	145	170	82	288	180
流动性 (sec.)	10	12	25	12	20
粉立性	A	B	C	A	A

PVC組成物性能					
ドローダウン (秒)	121	120	122	112	120
ゲル化時間 (min)	1.7	3.6	2.0	1.2	2.1
平行光線透過率 (Tp %)	85.6	80.1	85.7	79.1	77.3
僵直 (H %)	2.1	3.6	2.0	4.0	5.1
フィッシュアイ (個数)					
(イ)	25	無数	250	6	7
(ロ)	2	51	13	1	1

【0106】

【表3】

表3 アクリル系共重合体の性状と性能

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
ラテックス粒子径 (nm)	120	120	120	120	120	120
凝析条件						
緩凝析剤	HCl	CaCl ₂	CaCl ₂	AlCl ₃	CaCl ₂	CaCl ₂
濃度 (モル/1)	0.01	0.009	0.009	0.0025	0.006	0.1
追加凝析剤	HCl	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	—
濃度 (モル/1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	—
凝析温度 (°C)	57	56	56	56	56	56
粉体性状						
粉体試料	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
最外層Tg (°C)	26	26	26	26	26	26
平均粒径 (μ)	155	175	150	140	92	—
流動性 (sec.)	7	8	6	11	21	—
粉立性	A	A	A	A	C	—
PVC組成物性能						
ドローダウン (秒)	119	121	120	120	119	—
ゲル化時間 (min.)	1.6	1.8	1.6	1.5	1.2	—
平行光線透過率 (Tp %)	85.2	85.1	85.3	85.0	85.0	—
曇価 (H %)	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	—
フィッシュアイ (個数)						
(イ)	28	27	82	21	20	—
(ロ)	3	4	2	1	0	—

【0107】

【表4】

表4 アクリル系共重合体の性状と性能

	実施例7	比較例6	比較例7
ラテックス粒子径 (nm)	115	109	131
凝析温度 (°C)	60	68	65
粉体性状			
粉体試料	(l)	(m)	(n)
最外層Tg (°C)	28	57	55
平均粒径 (μ)	148	91	88
流動性 (sec.)	9	16	18
粉立性	A	C	C
PVC組成物性能			
ドローダウン (秒)	121	120	119
ゲル化時間 (min.)	1.7	3.6	3.4
平行光線透過率 (Tp %)	85.6	85.2	85.3
曇価 (H %)	2.0	2.2	2.2
フィッシュアイ (個数)			
(イ)	38	112	96
(ロ)	5	3	2

【0108】

【発明の効果】本発明のアクリル系共重合体は、塩化ビニル系樹脂の諸性能の改良に寄与するメタクリル酸メチ

* ルを主成分とする重合体粒子上に、ガラス転移温度が5

0°C以下のアクリル系重合体が形成されているために、緩凝析法により微粉が極めて少なく、粉体の流動性に優

* 50

れ、かつ粉立ちのない、作業環境の汚染がなく、粉塵爆発等の危険性が少なく、取り扱い性に優れたものである。

【0109】さらに、本発明のアクリル系共重合体の粉体粒子は非常に多孔質で、粒子内部に多くのミクロポアが存在しているため、塩化ビニル系樹脂に配合した組成物の成形加工時の溶融分散に極めて優れ、未溶融物として成形物中に残ることが殆どない。この特性は可塑剤が配合される軟質塩化ビニル成形物においても同様に得られ、塩化ビニル系樹脂組成物の幅広い用途の成形加工性の改良剤として優れた効果を有するものである。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】実施例1で得られたアクリル系共重合体の粉体粒子（重合体試料（a））の光学顕微鏡写真（×35倍）。

【図2】比較例2で得られたアクリル系共重合体の粉体粒子（重合体試料（c））の光学顕微鏡写真（×35倍）。

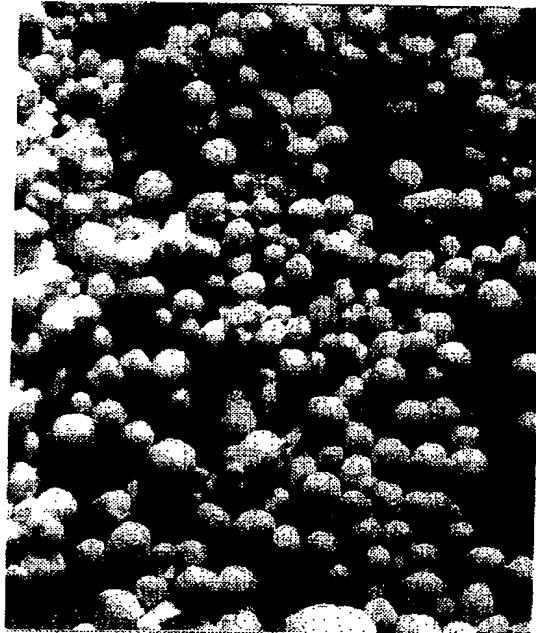
【図3】比較例3で得られたアクリル系共重合体の粉体粒子（重合体試料（d））の光学顕微鏡写真（×35倍）。

10 【図4】比較例4で得られたアクリル系共重合体の粉体粒子（重合体試料（j））の光学顕微鏡写真（×35倍）。

*

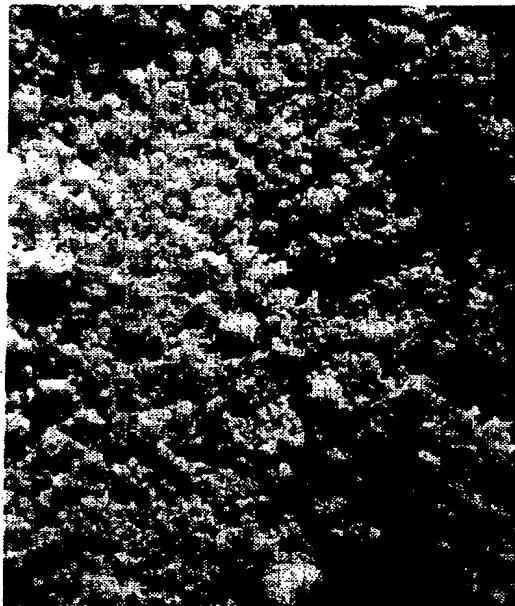
【図1】

図面代用写真



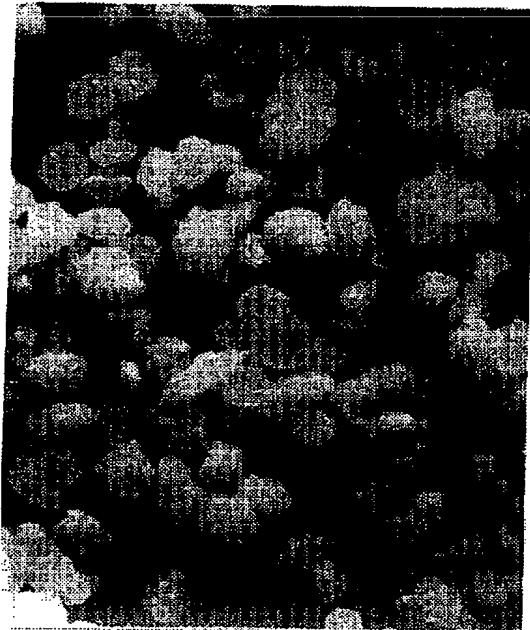
【図2】

図面代用写真



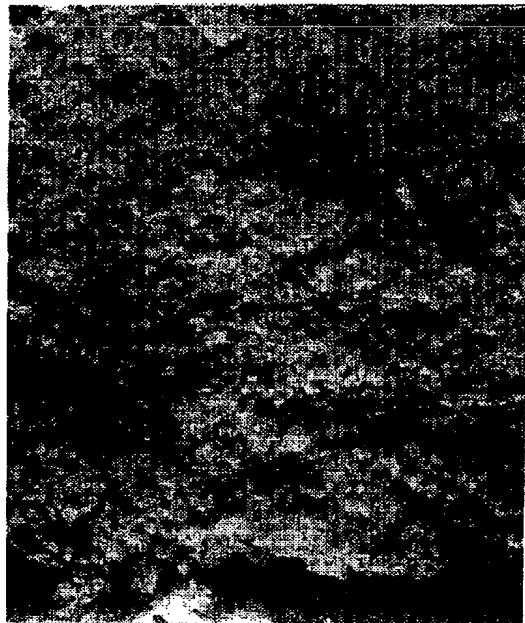
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.